

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003114537
PUBLICATION DATE : 18-04-03

APPLICATION DATE : 04-10-01
APPLICATION NUMBER : 2001308237

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : TAKAMIYA SHUICHI;

INT.CL. : G03F 7/32 G03F 7/00 G03F 7/031

TITLE : DEVELOPING SOLUTION FOR PHOTORESISTIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE AND METHOD FOR MAKING PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a developing solution free of generation of development scum which accumulates, flocculates and settles in a developing solution owing to long-term development and capable of making a planographic printing plate having improved scratch resistance of the plate surface, improved staining property and excellent printing resistance and to provide a method for making a planographic printing plate.

SOLUTION: The developing solution for a photopolymerizable photosensitive planographic printing plate contains a surfactant having a dialkylsiloxane group. In the method for making a planographic printing plate, a photopolymerizable photosensitive planographic printing plate obtained by disposing on a support a photopolymerizable photosensitive layer comprising a compound having an addition polymerizable ethylenically unsaturated bond, a titanocene photopolymerization initiator and a coloring pigment is exposed and developed with the developing solution.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-114537

(P2003-114537A)

(43)公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 F 7/32
7/00
7/031

識別記号

5 0 3

F I
G 0 3 F 7/32
7/00
7/031

チ-ヨ-ト^{*} (参考)
2 H 0 2 5
5 0 3
2 H 0 9 6

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2001-308237(P2001-308237)

(22)出願日 平成13年10月4日 (2001.10.4)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 長瀬 博幸

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 高宮 周一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100059959

弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性平版印刷版用現像液及び平版印刷版の製版方法

(57)【要約】

【課題】 長期間現像処理により現像液中に蓄積、凝集沈降する現像カスが発生しなく、版面耐傷性、汚れ性を改良し且つ耐刷性に優れた平版印刷版を製版できる現像液及び製版方法を提供する。

【解決手段】 ジアルキルシロキサン基を有する界面活性剤を含有することを特徴とする光重合型感光性平版印刷版用現像液；付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物、チタノセン系光重合開始剤及び着色顔料を含有する光重合性感光層を支持体上に設けた光重合型感光性平版印刷版を、露光後、ジアルキルシロキサン基を有する界面活性剤を含有する現像液で現像処理することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアルキルシロキサン基を有する界面活性剤を含有することを特徴とする光重合型感光性平版印刷版用現像液。

【請求項2】 付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物、チタノセン系光重合開始剤及び着色顔料を含有する光重合型感光層を支持体上に設けた光重合型感光性平版印刷版を、露光後、ジアルキルシロキサン基を有する界面活性剤を含有する現像液で現像処理することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光重合型感光性平版印刷版用の現像液、及び光重合型感光性平版印刷版を用いた平版印刷版の製版方法に関するものである。さらに詳しくは、長期間現像処理により現像液中に蓄積、凝集沈降する現像カスが発生しなく、版面耐傷性、汚れ性を改良し且つ耐刷性に優れた平版印刷版を提供できる現像液及び製版方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から光重合性の平版印刷版では、長期間現像処理を続けていると現像液中に不溶物が蓄積、凝集沈降し現像カスとなり現像処理を不安定化する要因になっていた。このような現像カスの成分はこれまで明らかとはなっていなかったが、分析の結果、その多くは感光層中に含まれる現像液不溶解成分であることが判明した。その不溶解成分としては、例えば、露光部と未露光部を識別するために感光層に添加している種々の着色剤が挙げられる。これらの着色剤は、光重合系の場合、ラジカル補足による減感や開始系（開始剤単独或いは増感色素と開始剤との組み合わせなど）との不必要な相互作用（エネルギー移動や電子移動）による減感を避ける目的で、感光層中に分子分散せずに結晶状態を保った集合体として分散される、所謂顔料が用いられている。しかしこのような顔料は本質的に現像液に不溶であるため、未露光部を除去するための現像工程において、はじめは一時的に現像液に分散しているが、長期間現像処理を続けていると現像液中に蓄積、凝集沈降し現像カスとなる。

【0003】また光重合性の平版印刷版には、近年発達してきたレーザー光源に対応すべく様々な光重合開始剤（ラジカル発生剤）が使用されているが、その中でもレーザー光源波長域に感光性を有し、安定性と感度の点で優れた開始剤として、チタノセン系の開始剤が知られている。しかしこのチタノセン系開始剤は有機金属であり、上述の着色顔料と同様に、現像液に不溶のものであり、一時的に現像液に分散しているが、長期間現像処理を続けていると現像液中に蓄積、凝集沈降し、やはり現像カスとなる問題がある。

【0004】一方平版印刷版を製版する際、その最終工

程でいわゆるガム液が塗布される。ガム液塗布の目的は非画像領域の親水性を保護するのみならず、画像領域の加筆又は消去等の画像修正、製版後印刷するまでの期間の保存又は再使用までの保存、印刷機に取付ける際や取扱い中の指紋、油脂、塵埃等の付着によって引起される汚れの防止及び傷の発生等からの保護であり、更に酸化汚れの発生を抑えることである。しかし、これらキズ性、および汚れ性は、ガム液の濃度の影響を受けやすく、十分に塗設されない場合は汚れ性が悪化し、液が濃縮されたりした場合には画像領域（インキを受容する領域）に水溶性高分子物質が部分的に厚塗りになる。厚塗りされた部分の画像部は、印刷する過程でインキに対する着肉性が悪く所望のインキ濃度の印刷物を得るまでは相当数の刷り枚数を必要とする問題があった。一般にこの現象を印刷抜け（いわゆる着肉不良）と称している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、平版印刷版の製版にあたって長期のランニングにおいても現像カスの発生がなく、十分な版面保護性を付与することができ、さらに、傷つきにくく汚れにくくかつ着肉性及び耐刷性に優れた平版印刷版を製版することができる現像液及び製版方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、現像液に特定の界面活性剤を添加することにより、現像カス成分の分散性が著しく向上し、さらに平版印刷版の耐傷性、汚れ性が良好になり、着肉性、耐刷性も良好であることを見出し、本発明を完成させるに至った。従って本発明は、ジアルキルシロキサン基を有する界面活性剤を含有することを特徴とする光重合型感光性平版印刷版用現像液である。本発明はさらに、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物、チタノセン系光重合開始剤及び着色顔料を含有する光重合型感光層を支持体上に設けた光重合型感光性平版印刷版を、露光後、ジアルキルシロキサン基を有する界面活性剤を含有する現像液で現像処理することを特徴とする平版印刷版の製版方法である。

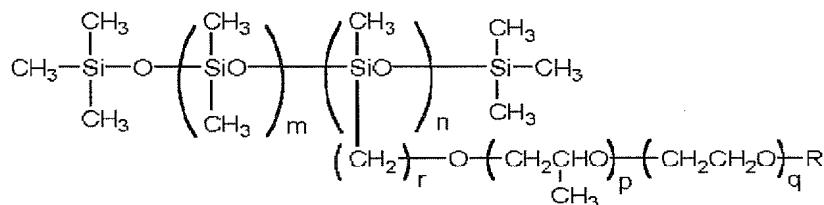
【0007】本発明の製版方法の好ましい実施態様として、上記感光層が 1.0 meq/g 以下の感光層酸価を有することが挙げられ、更に具体的に該感光層が $\text{pKa} 9$ 以下の酸基を有する化合物を含有し、感光層酸価が $0.20 \sim 0.60 \text{ meq/g}$ であることが好ましい。本発明の製版方法の別の好ましい実施態様として、感光性平版印刷版の支持体が、陽極酸化アルミニウム支持体表面上に燐系の酸原子団を有する有機化合物又は有機シリコン化合物を有しているものがある。

【0008】現像液中に含まれるジアルキルシロキサン基を有する化合物は、現像後版材表面に吸着し、露光部（硬化部）の現像液によるダメージを緩和し、さらに印

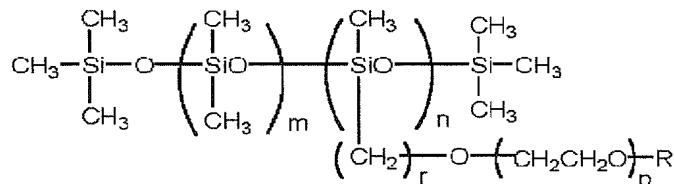
刷時においても、温し水などが硬化部に入り込むことを抑制する作用があると推定される。同様に非画像部にも吸着し、アルミニウム支持体面の汚れ性、耐傷性に対し有効な作用があると考えられる。さらに驚くべきこと、着肉性も良化することが判明した。一般に汚れ性と着肉性はトレードオフになる場合が多いが、上記のジアルキルシロキサン基を有する化合物の添加により、画像部はインキに対する親和性が向上し、非画像部は親和性が低下する作用があると推定している。ただし詳細なメカニズムについては明らかになっていない。

【0009】

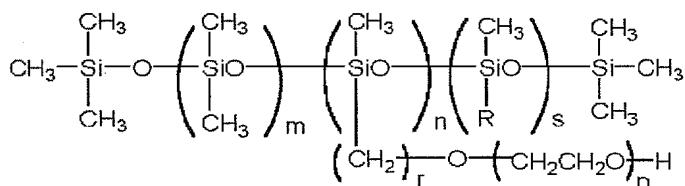
式(1)



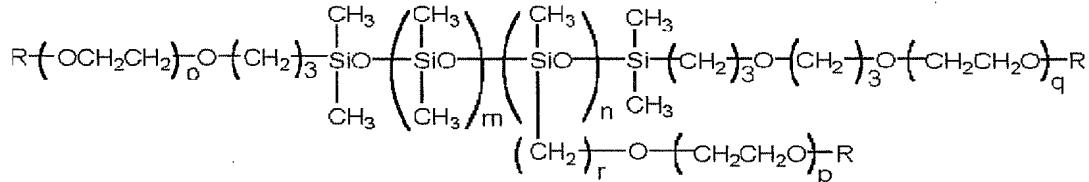
式(2)



式(3)



式(4)



【0011】(式中、m、n、sはそれぞれ1~40の整数を表し、oは1~30の整数、pは1~30の整数、qは1~30の整数、rは1~30の整数を表し、Rは水素原子又は炭素原子数1~15個の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。)

中でも好ましいものは、ポリ(エチレンオキシ)シロキサンである。本発明で使用するジアルキルシロキサン基を有する界面活性剤は、カルボン酸基又はスルホン酸基を一部導入して変性したものも包含する。

【発明の実施の形態】本発明で使用する現像液について説明する。

[ジアルキルシロキサン基を有する界面活性剤]ジアルキルシロキサン基を有する界面活性剤としては、ジアルキルポリシロキサン系界面活性剤、特にジメチルポリシロキサン系界面活性剤が挙げられる。具体例としては、下記式で示されるポリ(エチレンオキシ)シロキサン、アルコキシポリ(エチレンオキシ)シロキサンなどのジメチルポリシロキサン系界面活性剤がある。

【0010】

【0011】上記のようなジアルキルポリシロキサン系界面活性剤は、市場において一般に入手することができる、市販品の例として、SM-5512(東レシリコン製)、SH-200(東レシリコン製)、DB110N(ダウコーニング製)、シリコーンX-20-250、X-20-308、X-20-352、F-260、F-239、X-22-351、X-22-945、X-22-944、X-20-307(信越化学製)などがある。この界面活性剤の分子量としては100~10000が好ましく、500~5000がより好ましく、1000~5000が最も好ましい。

【0012】上記のようなジアルキルポリシロキサン系界面活性剤は、市場において一般に入手することができる、市販品の例として、SM-5512(東レシリコン製)、SH-200(東レシリコン製)、DB110N(ダウコーニング製)、シリコーンX-20-250、X-20-308、X-20-352、F-260、F-239、X-22-351、X-22-945、X-22-944、X-20-307(信越化学製)などがある。この界面活性剤の分子量としては100~10000が好ましく、500~5000がより好ましく、1000~5000が最も好ましい。

0.0～35.0%が最も好ましい。前記分子量が100未満であると、画像部に対する溶解抑止力を得ることができないことがあり、100.0%を超えると非画像部の現像性が低下することがある。

【0013】上記界面活性剤の添加量としては、アルカリ現像処理液中に0.001～1.0質量%が適当であり、0.05～5質量%が好ましい。さらに0.1～3質量%が最も好ましい。この添加量が0.001質量%未満であると、形成した画像部の可溶性を十分に抑制できないことがあり、一方1.0質量%を超えると溶解抑止力が強すぎて現像感度が低下することがある。

【0014】本発明で使用する現像液は、少なくとも上述のジアルキルシリコキサン基を有する界面活性剤と塩基類を含有するアルカリ性の水溶液であって、そのpHは9～1.4の範囲にあるのが適当である。現像補充液として現像液と同様の組成のものが使用できる。現像液中に含めるアルカリ化合物としてアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、珪酸塩、アルカリ金属の炭酸塩及び炭酸水素塩、アンモニウムの炭酸塩及び炭酸水素塩、アミン類などの有機塩基などが挙げられる。また現像液中には各種界面活性剤（ノニオン性、カチオン性、アニオン性）を含有させることも有用である。現像液にはさらに以下のような剤を含ませてもよい。

【0015】[キレート剤] キレート剤としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}$ (NaO_3P) PO_3Na_2 、カルゴン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,3-ジアミノ-2-プロパンオールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのアミノポリカルボン酸類の他2-ホスホノブタントリカルボン酸-1,2,4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタノントリカルボン酸-2,3,4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホノエタントリカルボン酸-1,2,2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などの有機ホスホン酸類を挙げることができる。このようなキレート剤の最適量は使用される硬水の硬度およびその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に0.01～5質量%、より好ましくは0.01～0.5質量%の範囲で含有させられる。

【0016】[その他の成分] 現像液には、上記の成分の他に、必要に応じて以下のようないくつかの成分を併用することができる。例えば安息香酸、タル酸、p-エチル安息香酸、p-n-ブロピル安息香酸、p-イソブロピル安息香酸、p-n-ブチル安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、p-2-ヒドロキシエチル安息香酸、デカン酸、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエト酸等の有機カルボン酸；イソブロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、ブロビレングリコール、ジアセトンアルコール等の有機溶剤；この他、還元剤、染料、顔料、硬水軟化剤、防腐剤等が挙げられる。さらに本発明の製版方法を、自動現像機を用いて現像処理を行う場合、処理量に応じて現像液が疲労していくので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させても良い。

【0017】[現像液の発泡性] 内径3cmの100ml透明ガラス瓶に現像液を30ml入れて、25°Cで、1秒間に3回の速度で、ガラス瓶を上下に1分間振とうする。その後、静置し、泡が消えるまでの時間（消泡時間）を測定する。この時間が少ない方が発泡性が低くよい（消泡性が高い）。本発明で使用する現像液は、好ましくは、発泡性が低く、消泡時間5分以下であり、現像処理時に発泡し現像処理工程に支障を来すことがない。

【0018】[現像液の色] 現像液は無色、水との誤認を防ぐ目的で、視認性が得られる程度の色が付いているのが好ましい。

【0019】[感光性平版印刷版] 次いで、本発明に使用される感光性平版印刷版について説明する。

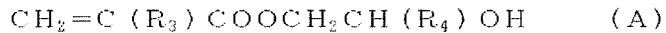
【感光層】その中でも、本発明に使用される感光性平版印刷版の感光層について、はじめに説明する。本発明に使用される感光性平版印刷版の感光層は、特に限定されないが、レーザー描画可能なネガ型の光重合系の感光層であることが好ましい。光重合系感光層の主な成分は、
 a) 付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する化合物
 b) アルカリ水溶液に可溶又は膨潤性の高分子重合体
 c) 光重合開始剤系、であり、必要に応じ、着色剤、可塑剤、熱重合禁止剤等の種々の化合物が添加される。本発明の製版方法は、感光層成分として少なくとも付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物、チタノセン系光重合開始剤及び着色顔料を含有する光重合系感光層を有する感材の製版に向けられている。

【0020】付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。例えばモノマー、プレポリマー、

すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

【0021】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレンジリコールジアクリレート、トリエチレンジリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレンジリコールジアクリレート、プロピレンジリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレンジリコールジアクリレート、ベンタエリスリトールジアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールジアクリレート、ジベンタエリスリトールベンタアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールベンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0022】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレンジリコールジメタクリレート、トリエチレンジリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレンジリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ベンタエリスリトールジメタクリレート、ベンタエリスリトールトリメタクリレート、ベンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジベンタエリスリトールジ



【0026】（ただし、 R_3 および R_4 はHあるいは CH_3 を示す。）

【0027】また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート

メタクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジベンタエリスリトールベンタメタアクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0023】イタコン酸エステルとしては、エチレンジリコールジイタコネート、プロピレンジリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレンジリコールジイタコネート、ベンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレンジリコールジクロトネート、テトラメチレンジリコールジクロトネート、ベンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレンジリコールジイソクロトネート、ベンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレンジリコールジマレート、トリエチレンジリコールジマレート、ベンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物も挙げができる。

【0024】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリラミド、メチレンビスマタクリラミド、1, 6-ヘキサメチレンビスマクリラミド、1, 6-ヘキサメチレンビスマタクリラミド、ジエチレントリアミントリスアクリラミド、キシリレンビスマクリラミド、キシリレンビスマタクリラミド等がある。その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式（A）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0025】

を挙げができる。さらに日本接着協会誌v o 1, 20, №. 7, 300~308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して5~70質量%（以下%と略称する。）、好ましくは10~50%である。

【0028】本発明に使用される感光性平版印刷版の感光層に含有されるアルカリ水に可溶性又は膨潤性を有する高分子重合体は、該組成物の皮膜形成剤としてだけで

なく、アルカリ水現像剤の用途に応じて選択使用される。有機高分子重合体は、例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。この様な有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。

【0029】また同様に、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この外に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体及び〔アリル(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が好適である。この他に水溶性有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ポリアミドや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。また特公平7-120040号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特開平1-352691号に記載のポリウレタン樹脂も本発明の用途には有用である。

【0030】これら高分子重合体は側鎖にラジカル反応性基を導入することにより硬化皮膜の強度を向上させることができる。付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エボキシ基等が、又光照射によりラジカルになり得る官能基としては、メルカブト基、チオール基、ハロゲン原子、トリアジン構造、オニウム塩構造等が、又極性基としてカルボキシル基、イミド基等が挙げられる。上記付加重合反応し得る官能基としては、アクリル基、メタクリル基、アリル基、スチリル基などエチレン性不飽和結合基が特に好ましいが、又アミノ基、ヒドロキシ基、ホスホン酸基、磷酸基、カルバモイル基、イソシアネート基、ウレイド基、ウレイン基、スルファン酸基、アンモニオ基から選ばれる官能基も有用である。組成物の現像性を維持するため、高分子重合体は適当な分子量、酸価を有することが好ましい。前述の現像液で現像させるため、重量平均分子量が5000から30万で、酸価0.2~5.0 meq/gの高分子重合体を使用することが好ましい。

【0031】これらの有機高分子重合体は全組成中に任

意な量を混和させることができる。しかし90質量%を超える場合には、形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは10~90%、より好ましくは30~80%である。また光重合可能なエチレン性不飽和化合物と有機高分子重合体は、質量比で1/9~9/1の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は2/8~8/2であり、更に好ましくは3/7~7/3である。

【0032】本発明に使用される感光性平版印刷版の感光層に含有される光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光開始剤、あるいは2種以上の光開始剤の併用系(光開始系)を適宜選択して使用することができる。

【0033】400nm以上可視光線、Arレーザー、半導体レーザーの第2高調波、SHG-YAGレーザーを光源とする場合にも、種々の光開始系が提案されており、例えば、米国特許第2,850,445号に記載のある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、あるいは、染料と開始剤との組み合わせによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系(特公昭44-20189号)、ヘキサアリールビイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系(特公昭45-37377号)、ヘキサアリールビイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系(特公昭47-2528号、特開昭54-155292号)、環状スル- α -ジカルボニル化合物と染料の系(特開昭48-84183号)、環状トリアジンとメロシアニン色素の系(特開昭54-151024号)、3-ケトクマリンと活性剤の系(特開昭52-112681号、特開昭58-15503号)、ビイミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系(特開昭59-140203号)、有機過酸化物と色素の系(特開昭59-1504号、特開昭59-140203号、特開昭59-189340号、特開昭62-174203号、特公昭62-1641号、米国特許第4766055号)、染料と活性ハロゲン化合物の系(特開昭63-258903号、特開平2-63054号など)、染料とボレート化合物の系(特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開昭64-13140号、特開昭64-13141号、特開昭64-13143号、特開昭64-13144号、特開昭64-17048号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、特開平1-138204号など)、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系(特開平2-179643号、特開平2-244050号)、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系(特開昭63-221110号)、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系(特開平4-221958号、特開平4-219756号)、チタ

ノセンと特定のメロシアニン色素の系（特開平6-295061号）、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系（特開平8-334897号）等を挙げができる。

【0034】本発明においては、特にチタノセン化合物を用いた系が、感度の点で優れており好ましい。チタノセン化合物としては、種々のものを用いることができるが、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報に記載されている各種チタノセン化合物から適宜選んで用いることができる。さらに具体的には、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ジーコラайд、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジーメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジーメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)-フェニ-1-イル等を挙げることができる。

【0035】さらに、本発明で用いる光重合開始剤に必要に応じてアミン化合物、チオール化合物などの助剤を加えても良く、これらの水素供与性化合物を加えることによってさらに光重合開始能力を高めることができる。これらの光重合開始剤の使用量は、エチレン性不飽和化合物100質量部に対し、0.05~100質量部、好ましくは0.1~70質量部、更に好ましくは0.2~50質量部の範囲で用いることができる。

【0036】また本発明においては、以上の基本成分の他に、感光層用の感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジーテーブチル-p-クレゾール、ピロガロール、七ーブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-七ーブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-七ーブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシリアルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシリアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約0.01%~約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン

酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5%~約10%が好ましい。

【0037】更に感光層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料(C.I.Pigment Blue 15:3,15:4,15:6など)、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。染料および顔料の添加量は全感光層固形分の約0.5%~約20%が好ましい。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全感光層固形分の10%以下が好ましい。

【0038】上記感光層を後述の支持体上に塗布する際には、感光層用組成物を種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アーブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、1~50質量%が適当である。

【0039】前記光重合性感光層用組成物には、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することができる。その被覆量は乾燥後の質量で約0.1g/m²~約10g/m²の範囲が適当である。より好ましくは0.3~5g/m²である。更に好ましくは0.5~3g/m²である。

【0040】[感光層酸価] なお、本発明でいう感光層

酸価とは、感光性平版印刷版の支持体上に塗設されている感光性組成物（感光層の上に塗設されるオーバーコート層、例えば、酸素遮断層は含まない）の層、1 gあたりに含有されるpKa 9以下の酸の等量である。実験的には感光層を水酸化ナトリウム水溶液により直接、滴定して求めることができるが、感光性組成物中のpKa 9以下の酸基を有する化合物の含有量から計算により求めることもできる。具体的に感光層酸価を変える方法としては、感光層成分である架橋剤モノマー／酸基を有するバインダーポリマー（線状高分子）の含有比の変更および酸基の少ない低酸価バインダーポリマーの使用などが考えられる。低酸価バインダーポリマーとしては、酸価1.5 meq/g以下が好ましい。より好ましくは1.2 meq/g以下である。本発明において感光層の感光層酸価は1.0 meq/gであることが好ましい。酸価0.20～0.60 meq/gの感光層を有する平版印刷版に適用する方が効果的である。さらに画像形成性の点でより好ましくは0.30～0.50 meq/gの感光層を有するものである。

【0041】[支持体]本発明で用いられる感光性平版印刷版の支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば、特に限定されないが、アルミニウム支持体が好適である。アルミニウム支持体は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とするアルミニウムおよびアルミニウム含有（例えばケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムとの合金）合金、またはアルミニウムまたはアルミニウム合金がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムまたは紙の中から選ばれる。さらに特公昭48-18327号に記載の様なポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートでもかまわない。このアルミニウム支持体には、適宜後述の基板表面処理が施される。本発明で用いられる感光性平版印刷版の支持体としては、以下に記載する粗面化処理及び陽極酸化処理が施されたものが適当である。

【0042】(砂目立て処理)砂目立て処理方法は、特開昭56-28893号に開示されているような機械的砂目立て、化学的エッチング、電解グレインなどがある。さらに塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法のような機械的砂目立て法を用いることができ、上記砂目立て方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。

【0043】その中でも本発明に有用に使用される表面粗さを作る方法は、塩酸または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法であり、適する電流密度は

100C/dm²～400C/dm²の範囲である。さらに具体的には、0.1～50%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度20～100°C、時間1秒～30分、電流密度100C/dm²～400C/dm²の条件で電解を行うことが好ましい。このように砂目立て処理したアルミニウム支持体は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされる。酸をエッチング剤として用いる場合は、微細構造を破壊するのに時間がかかり、工業的に本発明を適用するに際しては不利であるが、アルカリをエッティング剤として用いることにより改善できる。本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を用い、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1～50%，20～100°Cであり。A1の溶解量が5～20g/m²となるような条件が好ましい。

【0044】エッティングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフル酸水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような50～90°Cの温度の1.5～6.5質量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッティングする方法が挙げられる。なお、本発明で有効に用いられるA1支持体の表面粗さは（R.a.）は0.3～0.7μmである。

【0045】(陽極酸化処理)以上のようにして処理されたアルミニウム支持体は、さらに陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理はこの分野で従来より行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルファン酸等あるいはこれらの二種以上を組み合わせて水溶液または非水溶液中でアルミニウムに直流または交流を流すとアルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が1～80%，液温5～70°C、電流密度0.5～6.0アンペア/dm²、電圧1～100V、電解時間10～100秒の範囲が適当である。

【0046】これらの陽極酸化処理のうちでも特に英国特許第1,412,768号明細書に記載されている、硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許第3,511,661号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。本発明においては、陽極酸化皮膜は1～10g/m²であることが好ましく、1g/m²以下であると版に傷が入りやすく、10g/m²以上は製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利である。好ましくは、1.5～7g/m²

m^2 である。更に好ましくは、2~5 g/ m^2 である。更に、本発明においては、砂目立て処理及び陽極酸化後、アルミニウム支持体に封孔処理を施してもかまわない。かかる封孔処理は、熱水及び無機塗または有機塗を含む熱水溶液への基板の浸漬ならびに水蒸気浴などによって行われる。また、このアルミニウム支持体にはアルカリ金属珪酸塩によるシリケート処理のほか、たとえば沸化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理などの表面処理がなされてもかまわない。

【0047】また、本発明で用いる感光性平版印刷版の支持体には、前記アルミニウム支持体の他に、寸度的に安定な以下の板状物も好適に用いられる。例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、醋酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、オービニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0048】また、これらの支持体に対しては、その支持体に応じた表面親水化処理を行うことも好ましい。表面親水化処理には、エッティングや酸化、還元、ゾルゲルコーティングなどの化学反応による処理や、支持体表面に吸着するような特定の化合物をコーティングすること等が挙げられる。例えば、陽極酸化アルミニウム支持体の場合には、特に、燐系の酸原子団を有する有機化合物（燐酸、ホスホン酸、ホスフィン酸など）、又は特開2001-109139号公報に記載されているアルミニウム基板上に設ける接着層に用いる有機シリコーン化合物などが好適に使用される。上記の支持体上に、前述の感光層を形成することで、感光性平版印刷版が製造されるが、感光層を塗設する前に必要に応じて有機または無機の下塗り層が設けられてもかまわない。

【0049】（酸素遮断性保護層）本発明で用いる感光性平版印刷版は、その光重合性感光層の上に水溶性ビニル重合体を主成分とする酸素遮断性保護層を有していてもよい。酸素遮断性保護層に含まれる水溶性ビニル重合体としては、ポリビニルアルコール、およびその部分エステル、エーテル、およびアセタール、またはそれらに必要な水溶性を有せしめるような実質的量の未置換ビニルアルコール単位を含有するその共重合体が挙げられる。ポリビニルアルコールとしては、71~100%加水分解され、重合度が300~2400の範囲のものが挙げられる。具体的には、株式会社クラレ製PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、

PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。上記の共重合体としては、88~100%加水分解されたポリビニルアセテートクロロアセテートまたはプロピオネット、ポリビニルホルマールおよびポリビニラセタールおよびそれらの共重合体が挙げられる。その他有用な重合体としては、ポリビニルビロリドン、ゼラチンおよびアラビアゴム等が挙げられ、これらは単独または、併用して用いても良い。

【0050】この酸素遮断性保護層を塗布する際用いる溶媒としては、純水が好ましいが、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類を純水と混合しても良い。そして塗布溶液中の固形分の濃度は1~20質量%が適當である。この酸素遮断性保護層にはさらに塗布性を向上させるための界面活性剤、皮膜の物性を改良するための水溶性の可塑剤等の公知の添加剤を加えても良い。水溶性の可塑剤としては、たとえばプロピオニアミド、シクロヘキサンジオール、グリセリン、ソルビトール等がある。また、水溶性の（メタ）アクリル系ポリマーなどを添加しても良い。その被覆量は、乾燥後の質量で約0.1 g/ m^2 ~約1.5 g/ m^2 の範囲が適當である。より好ましくは1.0 g/ m^2 ~約5.0 g/ m^2 である。

【0051】〔製版プロセス〕本発明の感光性平版印刷版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱しても良い。このような加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行うことも有効である。通常現像前の加熱は150°C以下の穏和な条件で行うことが好ましい。温度が高すぎると、非画像部までがかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200~500°Cの範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【0052】本発明の感光性平版印刷版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いることができる。光源としてはレーザーが好ましく、例えば、350~450 nmの波長の入手可能なレーザー光源としては以下のものを利用することができます。ガスレーザーとして、Arイオンレーザー（364 nm, 351 nm, 10 mW~1 W）、Krイオンレーザー（356 nm, 351 nm, 10 mW~1 W）、He-Cdレーザー（441 nm, 325 nm, 1 mW~100 mW）、固体レーザーとして、Nd:YAG (YVO4)

とSHG結晶×2回の組み合わせ(355nm、5mW~1W)、Cr:LiSAFとSHG結晶の組み合わせ(430nm、10mW)、半導体レーザー系として、KNbO₃、リング共振器(430nm、30mW)、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ(380nm~450nm、5mW~100mW)、導波型波長変換素子とAlGaN/P、AlGaAs半導体の組み合わせ(300nm~350nm、5mW~100mW)、AlGaN(350nm~450nm、5mW~30mW)、その他、パルスレーザーとしてN₂レーザー(337nm、パルス0.1~10mJ)、XeF(351nm、パルス10~250mJ)

【0053】特にこの中でAlGaN半導体レーザー(市販InGaN系半導体レーザー400~410nm、5~30mW)が波長特性、コストの面で好適である。

【0054】その他、450nm~700nmの入手可能な光源としてはAr⁺レーザー(488nm)、YAG-SHGレーザー(532nm)、He-Neレーザー(633nm)、He-Cdレーザー、赤色半導体レーザー(650~690nm)、及び700nm~1200nmの入手可能な光源としては半導体レーザ(800~850nm)、Nd-YAGレーザ(1064nm)が好適に利用できる。

【0055】その他、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、紫外のレーザランプ(AlrFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーなど)、放射線としては電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線なども利用できるが、安価な点で上述の350nm以上のレーザ光源が特に好ましい。

【0056】また、露光機構は内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等のいずれでもよい。また本発明において、感光性平版印刷版の感光層成分は高い水溶性のものを使用することで、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもできるが、このような構成の感光性平版印刷版は印刷機上に装填後、機上で露光-現像

<下塗り用液状組成物1>

フェニルホスホン酸
メタノール
水

【0061】(支持体3)支持体1に下記の表面処理用下塗り液状組成物2をSi量が約0.001g/m²となるように塗布し、100°Cで1分間乾燥させたものを支持体3とした。

【0062】<下塗り用液状組成物2>下記成分を混合

ユニケミカル(株) ホスマーペ
メタノール
水
パラトルエンスルホン酸
テトラエトキシシラン

といった方式进行うこともできる。

【0057】また現像処理された感光性平版印刷版は、特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含有するリソ液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明において感光性平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0058】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[支持体例]

(支持体1:陽極酸化アルミニウム支持体) 厚さ0.30mmの材質1Sのアルミニウム板を8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立した後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70°Cで60秒間浸漬してエッチングした後、流水で、水洗後、20%HNO₃で中和洗浄、水洗した。これをV_a=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で300A/cm²/dm²の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ0.45μm(Ra表示)であった。ひきつづいて30%のH₂SO₄水溶液中に浸漬し、55°Cで2分間デスマットした後、33°C、20%H₂SO₄水溶液中で、砂目立した面に陰極を配置して、電流密度5A/dm²において50秒間陽極酸化したところ、厚さが2.7g/m²であった。これを支持体1とした。

【0059】(支持体2)支持体1に下記の表面処理用下塗り液状組成物1をP量が約0.05g/m²となるように塗布し、100°Cで1分間乾燥させたものを支持体2とした。

【0060】

2質量部

800質量部

50質量部

攪拌し、約5分後に発熱が見られ、60分間反応させた後、内容物を別の容器に移し、メタノールをさらに3万質量部加えたものを液状組成物2とした。

【0063】

20質量部

130質量部

20質量部

5質量部

50質量部

3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン

50質量部

【0064】[感材例] 上述の支持体1～3上に、下記組成の光重合性組成物を乾燥塗布重量が1.5g/m²となるように塗布し、100°Cで1分間乾燥させ、感光層を形成した。続いて、この感光層上にポリビニアルコール（ケン化度98モル%、重合度500）の3wt%

の水溶液を乾燥塗布重量が2.5g/m²となるように塗布し、120°Cで3分間乾燥させ、感光性平版印刷版（感材）を得た。

【0065】

(感光層塗布液（光重合性組成物）：下記表1に詳細を記載）

エチレン性不飽和結合含有化合物（A）	a 質量部
線状有機高分子重合体（B）	b 質量部
増感剤（C）	0.15質量部
光開始剤（D）	0.30質量部
添加剤（S）	0.50質量部
フッ素系界面活性剤 (メガファックF-177：大日本インキ化学工業(株)製)	0.03質量部
熱重合禁止剤 (N-ニトロソヒドロキシルアミンアルミニウム塩)	0.01重量部
ε型の銅フタロシアニン分散物	0.2 質量部
メチルエチルケトン	30.0 質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	30.0 質量部

【0066】なお、感光層塗布液に用いる、エチレン性不飽和結合含有化合物（A）、線状有機高分子重合体

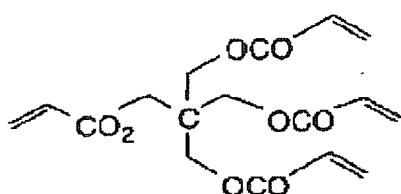
を以下に示す。

（B）、増感剤（C）、光開始剤（D）、添加剤（S）

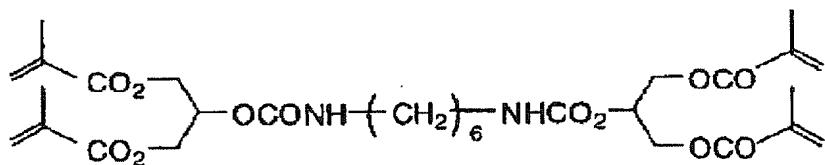
【0067】

【化1】

(A-1)



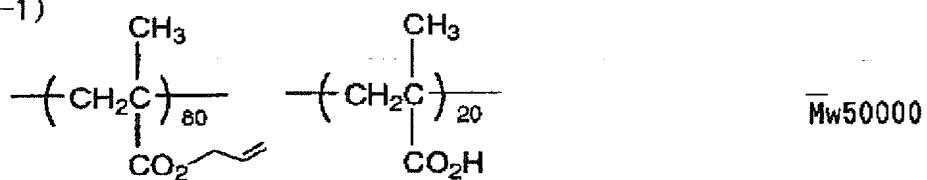
(A-2)



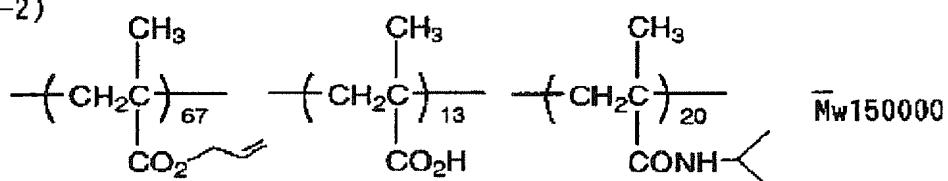
【0068】

【化2】

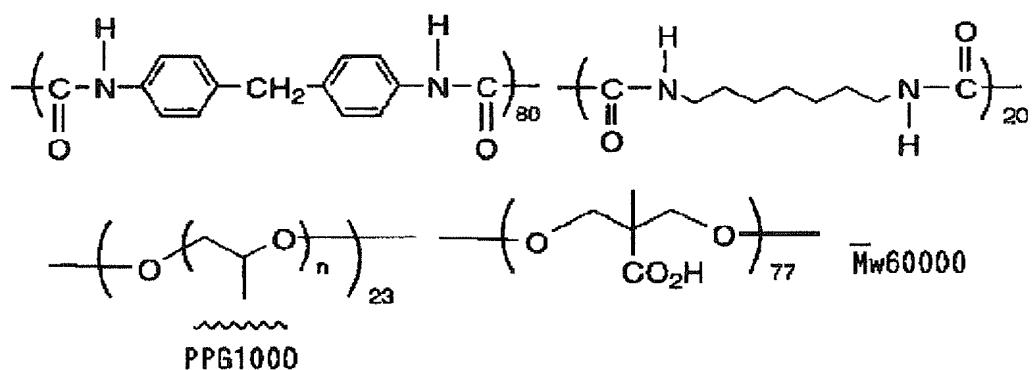
(B-1)



(B-2)



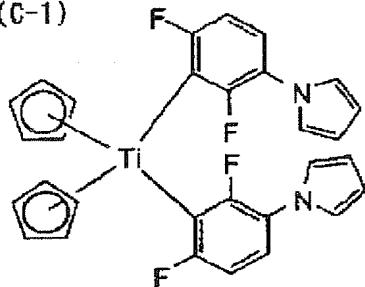
(B-3)



【0069】

【化3】

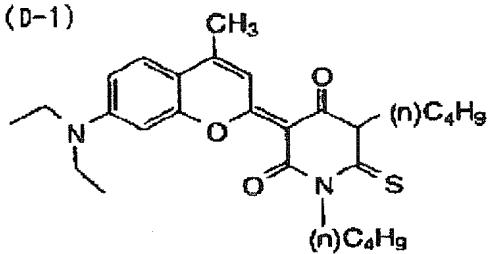
(C-1)



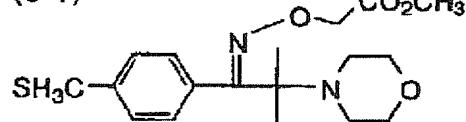
【0070】

【表1】 感材の構成

(D-1)



(S-1)



(S-3)

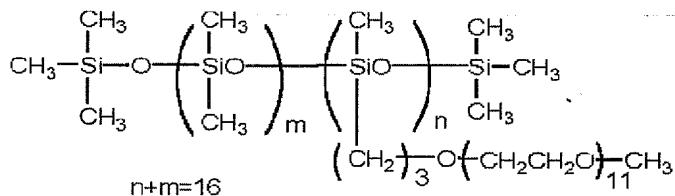


感材	A (a 重量部)	B (b 重量部)	C	D	S	支持体	感光層酸価*
1	A-1(1.7)	B-1(1.9)	C-1	D-1	S-1	1	0.45
2	A-1(1.7)	B-2(1.9)	C-1	D-1	S-1	2	0.42
3	A-2(2.3)	B-3(2.3)	C-1	D-1	S-1	3	0.48

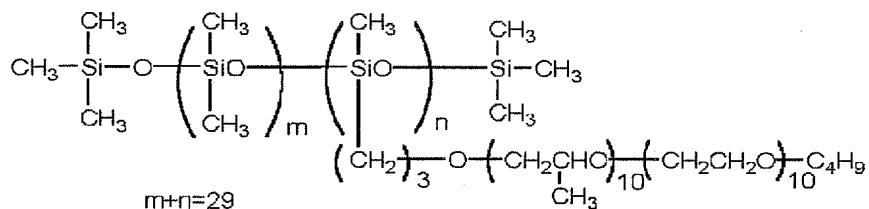
*感光層酸価は感光層1 g当たりに含有される酸量を水酸化ナトリウム滴定により測定後、算出した実測値である。

【0071】【現像液例】現像液中に用いたシロキサン化合物は以下のとおりである。

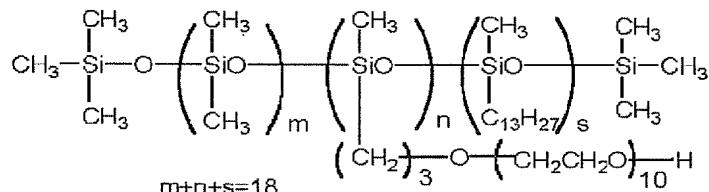
シロキサン化合物①



シロキサン化合物②



シロキサン化合物③



【0072】(現像液1) 現像液1は下記組成よりな
り、pHは25°Cで12.0、導電率は5mS/cmで

水酸化カリウム	0.15 g
炭酸カリウム	0.1 g
ポリオキシエチレンフェニルエーテル(n=13)	5.0 g
キレスト400(キレート剤、 エチレンジアミンテトラ酢酸・4Na塩)	0.1 g
シロキサン化合物①	1.0 g
水	93.65 g

【0073】(現像液2) 現像液2は下記組成よりな
り、pHは25°Cで12.0、導電率は7mS/cmで

水酸化カリウム	0.15 g
1Kケイ酸カリウム	2.4 g
炭酸カリウム	0.1 g
ポリオキシエチレンフェニルエーテル(n=13)	5.0 g
キレスト400(キレート剤、 エチレンジアミンテトラ酢酸・4Na塩)	0.1 g
シロキサン化合物①	1.0 g
水	91.25 g

【0074】(現像液3) 現像液3は下記組成よりな
り、pHは25°Cで12.0、導電率は7mS/cmで

水酸化カリウム	0.15 g
1Kケイ酸カリウム	2.4 g
炭酸カリウム	0.1 g

ポリオキシエチレンフェニルエーテル (n=13)	5.0 g
キレスト400 (キレート剤、 エチレンジアミンテトラ酢酸・4Na塩)	0.1 g
シロキサン化合物②	1.0 g
水	91.25 g

【0075】(現像液4) 現像液4は下記組成よりなり、pHは25°Cで12.0、導電率は7mS/cmであった。

水酸化カリウム	0.15 g
1K珪酸カリウム	2.4 g
炭酸カリウム	0.1 g
ポリオキシエチレンフェニルエーテル (n=13)	5.0 g
キレスト400 (キレート剤、 エチレンジアミンテトラ酢酸・4Na塩)	0.1 g
シロキサン化合物③	1.0 g
水	91.25 g

【0076】(現像液5) 現像液5は下記組成よりなり、pHは25°Cで12.0、導電率は7mS/cmであつた。

水酸化カリウム	0.15 g
1K珪酸カリウム	2.4 g
炭酸カリウム	0.1 g
ペレックスNBL (アルキルナフタレンスルフォン酸 ナトリウム:花王(株)製)	5.0 g
キレスト400 (キレート剤、 エチレンジアミンテトラ酢酸・4Na塩)	0.1 g
シロキサン化合物①	1.0 g
水	91.25 g

【0077】(現像液6) 現像液6は下記組成よりなり、pHは25°Cで12.8、導電率は30mS/cmであつた。

水酸化カリウム	0.15 g
1K珪酸カリウム	2.4 g
リボミンLA (ライオン製、有効成分20%)	5.0 g
キレスト400 (キレート剤、 エチレンジアミンテトラ酢酸・4Na塩)	0.1 g
シロキサン化合物①	1.0 g
水	91.35 g

【0078】(比較現像液1) 下記組成よりなり、pHは25°Cで12.0、導電率は7mS/cmであつた。

水酸化カリウム	0.15 g
1K珪酸カリウム	2.4 g
炭酸カリウム	0.1 g
ペレックスNBL (アルキルナフタレンスルフォン酸 ナトリウム:花王(株)製)	5.0 g
キレスト400 (キレート剤)	0.1 g
水	92.25 g

【0079】(比較現像液2) 下記組成よりなり、pHは25°Cで12.8、導電率は30mS/cmであつた。

水酸化カリウム	0.5 g
1K珪酸カリウム	2.4 g
リボミンLA (ライオン製、有効成分20%)	5.0 g
キレスト400 (キレート剤、 エチレンジアミンテトラ酢酸・4Na塩)	0.1 g

水

【0080】評価

(現像カス性の評価) 各種の版材 400m^2 を露光しないで、現像液を仕込んだ自動現像機（富士写真フィルム製LP-850P2：現像浴20L）にて標準処理を行った（露光後のプレヒートは版面到達温度が100°C、現像液への浸漬時間15秒である）。その後、現像処理液を1ヶ月間ポリ容器に保管した後、液を抜きポリ容器底部の沈殿物の有無を観察した。

【0081】(印刷汚れ性及び耐刷性の評価) 上述の塗布感材を532nm、100mWのFD・YAGレーザー(CSI社製プレートジェット4)、或いは、405nm、30mWのviolate LD(内面ドラム型実験機)で $100\mu/\text{cm}^2$ の露光(標準露光条件)で400dpiにて175線/インチの条件で、ベタ画像と1~99%の網点画像(1%刻み)を走査露光した後、

92.0g

現像液、およびガム液(富士写真フィルム(株)製FP2W 1:1希釈液)を仕込んだ自動現像機(富士写真フィルム製LP-850P2)標準処理を行い平版印刷版を得た(露光後のプレヒートは版面到達温度が100°C、現像液への浸漬時間15秒である)。続いて、得られた平版印刷版についての印刷汚れ性は、マン・ローランド社製201型印刷機で、大日本インキ社製GES G紅(S)を使用して印刷し、表2の条件及び方法によりその性能を評価した。また、耐刷性については大日本インキ社製GES G墨(N)を使用して印刷し、3%の網点が版飛びを起こした印刷枚数を評価した。評価の結果を表3に示す。

【0082】

【表2】

テスト項目	テスト条件及び方法
インキ着肉性	画像部にインキが完全に付着して正常印刷物の得られるまでの印刷開始からの紙の枚数。
ブランケット汚れ	1000枚印刷後、ブランケット上の非画像領域部のインキの付着の程度を目視で判定。
油脂汚れ	オレイン酸1g キシレン50gの液を非画像部に $50\mu\text{l}$ の量滴下し非画像部の汚れを調べる。
引掻き傷汚れ	新東科学(株)の引掻き試験器 0.3Rダイヤ針 荷重20g 50g 75g 100g 150g 200gで版面に傷をつけ、各傷の汚れの発生の有無を調べる。

【0083】

【表3】 評価結果

例	感材例	現像液	現像力ス・沈殿	着肉枚数	アラカルト汚れ	油脂汚れ	ひつかきキス汚れ	耐刷性(枚)
実施例	1 感材1	現像液1	なし	4	○	○	○	150,000
	2 感材2	現像液1	なし	4	○	○	○	150,000
	3 感材3	現像液1	なし	4	○	○	○	170,000
	4 感材3	現像液2	なし	6	○	○	○	170,000
	5 感材3	現像液3	なし	4	○	○	○	180,000
	6 感材3	現像液4	なし	5	○	○	○	170,000
	7 感材3	現像液5	なし	4	○	○	○	170,000
	8 感材3	現像液6	なし	5	○	○	○	170,000
比較例	1 感材3	比較現像液1	僅かに析出	9	△	△	△	90,000
比較例	2 感材3	比較現像液2	大量に析出	10	△	△	△	75,000

【0084】

【発明の効果】本発明の平版印刷版の製版方法によれば、特定の界面活性剤を含有する現像液を用いることで、長期のランニングにおいても現像カスの発生がなく、版面に十分な版面保護性を付与でき、傷つきにくく汚れにくくかつ着肉性、耐刷性に優れた平版印刷版を作製することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AA12 AA13
AB03 AC01 AD01 BC13 BC42
CA39 FA16
2H096 AA06 BA05 EA02 GA11